



① 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

特 許 願

昭和 49 年 4 月 20 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

ビリジンはおよびβ-ピコリンの製造法

2. 発明者

埼玉県入間郡大井町大字鶴ヶ岡 171

久 保 雅 雄 (外1名)

3. 特許出願人

大阪府堺市鉄砲町1番地

(290)ダイセル株式会社

代表者 昌 谷 忠

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(538)弁理士 古 谷 肇

(外1名)

①特開昭 50-111078

④公開日 昭50.(1975) 9. 1

②特願昭 49-20128

②出願日 昭49.(1974) 8. 20

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

7306 44

6518 4A

6514 4A

⑤日本分類

16 E431

13B91

13B9111

⑥Int.Cl²

C07D 213/14

B01J 21/12

B01J 23/74

B01J 21/10

B01J 23/06

B01J 23/34

B01J 23/72

B01J 27/02

明 細 書

1. 発明の名称

ビリジンはおよびβ-ピコリンの製造法

2. 特許請求の範囲

1,1,3-トリアルコキシプロパンとアンモニアとを、シリカアルミナ触媒あるいは金属硫酸塩を含有するシリカアルミナ触媒の存在下に気相接触反応させることを特徴とするビリジンはおよびβ-ピコリンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はビリジンはおよびβ-ピコリンの製造法、詳しくは1,1,3-トリアルコキシプロパンとアンモニアを触媒の存在下に気相で接触させて、ビリジンはおよびβ-ピコリンを製造する方法に関するものである。

さらに詳しくは、1,1,3-トリアルコキシプロパンとアンモニアとから気相接触反応によつて、シリカアルミナ触媒あるいは金属硫酸塩を含有するシリカアルミナ触媒を用いて、ビリジンはおよびβ-ピコリンを収率よく製造する方法

である。

従来、1,1,3-トリアルコキシプロパンから液相高圧反応でβ-ピコリンを主に製造する方法(特公昭46-32270号)は公知であるが、この公知の発明は1,1,3-トリアルコキシプロパンを無触媒下200~400℃でアンモニアと液相で接触させることによつてβ-ピコリンを製造するもので、反応を液相でかつ高温で実施するため反応圧力が130気圧近くまで上昇するという欠点があり、これは反応装置の安全性や経済性の点からみてもβ-ピコリンを工業的に製造するには好ましくないことは明らかである。さらに主生成物であるβ-ピコリンはたかだか41%しか生成せず、ビリジンは殆んど生成されない。

またビリジンはとβ-ピコリンなどを併産するプロセスとしてはアクロレインとアンモニアを反応させる方法が古くから知られており(Stocker, J., prakt. Chem., 1676 (1892)) この方法は現在工業的にも実施されている。しかしながら

この方法では原料として極めて有害で沸点も低く取扱いの困難なアクロレインを直接用いなければならぬため、原料の輸送事情などに万一事故が起きた場合は大事故（爆発火災以外にも刺激臭などで）となり近辺に与える影響は極めて大きいと言わざるを得ない。

これに対して1,1,3-トリアルコキシプロパンは沸点も高く（65～70℃/65mmHg）刺激臭もなく化学的にも安全で取扱いが容易である。

そこで、本発明者らは、1,1,3-トリアルコキシプロパンとアンモニアとの反応を常圧気相で行うことにより、上記の欠点を無くすように鋭意研究を進めた結果、常圧気相でピリジンおよびβ-ピコリンを収率よく製造する触媒を見出し本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は1,1,3-トリアルコキシプロパンとアンモニアとを、シリカアルミナ触媒あるいは金属硫酸塩を含有するシリカアルミナ触媒の存在下に気相接触反応させることを特徴と

するピリジンおよびβ-ピコリンの製造法を提供するものである。

本発明で用いる原料の1,1,3-トリアルコキシプロパンのアルコキシ基としては、気相反応を都合よく行い得るのに適した沸点を有する必要性からメトキシ、エトキシあるいはプロポキシ基が用いられる。

本発明で用いる触媒はシリカアルミナあるいは、金属硫酸塩を含有するシリカアルミナであり、金属硫酸塩としては、ナトリウム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム、あるいは亜鉛等の硫酸塩のうちから選ばれる一様またはそれ以上の金属硫酸塩が用いられる。また、シリカアルミナは共ゲル化法や沈着法など通常の調製法によつて製造されたものを用いることができ、シリカアルミナ中のアルミナの含有比率はシリカアルミナに対して5～30%好ましくは10～20%である。

本発明で用いる上記の金属硫酸塩を含有するシリカアルミナ触媒の好適な調製法の一例は以

下の通りである。

すなわち、上記の如くして得られたシリカアルミナに金属硫酸塩の水溶液を、その無水金属硫酸塩としてシリカアルミナに対して10～20%となるように含浸させ蒸発乾燥後300～600℃好ましくは450～500℃で2～5時間空気分流中で焼成する。

本発明を実施する反応温度は200～450℃好ましくは250～400℃であり、原料の1,1,3-トリアルコキシプロパン1モルに対して、アンモニア2～40モル好ましくは5～15モル、水蒸気2～30モル好ましくは5～20モルの割合よりなる混合ガスを触媒上に供給する。接触時間はガスの組成や反応温度などによつて異なりかなり広い範囲で変化するが好ましくは2～15秒の範囲である。

次に実施例をあげて本発明を更に詳述する。

実施例 1

硫酸ソーダ（10%水溶液）63部に硫酸水溶液（1:1）142部を加えpH 3.0で3時

間反応させ、さらに14%のアンモニア水を注加しpH 7.0～7.2に調整後約1時間熟成を行なつた。この溶液に硫酸アルミニウム（20%水溶液）を91部加えよくかきまぜ、これに再び14%アンモニア水を加えてpH 7.0～7.2に調整したのち濾過し、水洗後130～120℃で乾燥してケーキを得た。そのケーキを粉碎後50mm×50mmのペレット状に成型し、600℃で3時間焼成した。こうして得られた触媒70gを内径27mmのステンレス製反応管に充填し、原料の1,1,3-トリメトキシプロパン1モルに対してアンモニア8モル水蒸気10モルの割合の混合ガスを接触時間が8～10秒となるようにその反応管中へ供給した。得られた生成物を捕集し分析した結果を表1に示す。

表 1

反応温度 ℃	ビリジン収率 %	β -ピコリン収率 %	原料変化率 %
300	9.1	25.2	98.4
350	11.4	28.7	100
400	10.8	35.7	100

実施例 2 ~ 11

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 17部を40部の水に溶解し、その水溶液を実施例1で調製したシリカアルミナに含浸させ乾燥したのち500℃で3時間空気気流中で焼成した。

他の金属硫酸塩についても同様の方法で含浸させ触媒とし、実施例1に述べた手順に従い反応させた。結果を表2に示す。

実施例	硫酸塩の種類	硫酸含有量(シリカアルミナに対して)	反応温度 ℃	ビリジン収率 %	β -ピコリン収率 %
2	NiSO_4	20	350	18.1	32.0
3	MnSO_4	10	300	23.1	57.1
4	"	20	400	11.1	39.0
5	"	30	350	16.5	31.1
6	ZnSO_4	20	400	21.9	40.9
7	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20	400	24.0	41.4
8	MgSO_4	20	450	20.1	49.6
9	FeSO_4	20	350	20.5	30.4
10	CuSO_4	20	300	15.8	33.1
11	Na_2SO_4	20	450	10.9	46.0

なお、以上記述した収率は次式の計算により算出した値である。

$$\text{ビリジン収率\%} = \frac{\text{生成したビリジンのモル数} \times 5}{\text{仕込1,1,3-トリアルコキプロシンのモル数} \times 3} \times 100$$

$$\beta\text{-ピコリン収率\%} = \frac{\text{生成した}\beta\text{-ピコリンのモル数} \times 6}{\text{仕込んだ1,1,3-トリアルコキプロシンのモル数} \times 3} \times 100$$

5 添附書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 委任状 | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |

6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

伊藤 孝一 伊藤 孝二 伊藤 孝三
埼玉県入間郡大井町大字鶴ヶ岡171

安田 清 志

(2) 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(7653) 弁理士 羽 鳥 修



特許出願人

ダイセル株式会社

代理人

古 谷 馨

羽 鳥 修

JP50111078

Patent number: JP50111078

Publication date: 1975-09-01

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: *B01J21/10; B01J21/12; B01J23/06; B01J23/34; B01J23/72; B01J23/74; B01J27/02; C07D213/14; B01J21/00; B01J23/06; B01J23/16; B01J23/72; B01J23/74; B01J27/02; C07D213/00; (IPC1-7): B01J21/10; B01J21/12; B01J23/06; B01J23/34; B01J23/72; B01J23/74; B01J27/02; C07D213/14*

- european:

Application number: JP19740020128 19740220

Priority number(s): JP19740020128 19740220

Report a data error here

Abstract not available for JP50111078

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide